

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-230063

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl.

B29D 7/01
B29C 71/02
// B29K 79:00
B29L 7:00

(21)Application number : 07-040384

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1995

(72)Inventor : NOJIRI HITOSHI
ITO TAKU
NISHINAKA MASARU

(54) POLYMERIC FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polymeric film uniform in characteristics in its lateral direction.

CONSTITUTION: In a polymeric film manufacturing process wherein a film molded in a state having a volatile component or capable of generating reaction accompanied by shrinkage by heating is passed through a heating oven in such a state that both ends thereof are fixed to be continuously dried or cured, the film is not heated to temp. equal to or higher than the b.p. of the main volatile component over the length same to the width of the film in the advance direction in the oven from the fixed end of the film and the ratio of the max. and min. values among the coefficients of linear expansion in a longitudinal direction, a lateral direction, a right 45° direction and a left 45° direction is 1.5 or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.08.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-230063

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 7/01		7726-4F	B 2 9 D 7/01	
B 2 9 C 71/02		8413-4F	B 2 9 C 71/02	
// B 2 9 K 79:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-40384	(71)出願人	000000941 鎭源化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成7年(1995)2月28日	(72)発明者	野尻 仁志 滋賀県大津市木の岡町24-7-302
		(72)発明者	伊藤 卓 滋賀県大津市今堅田2-9-7-602
		(72)発明者	西中 賢 滋賀県大津市木の岡町24-7-101
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 高分子フィルム及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】幅方向での特性の均一な高分子フィルム及びその製造方法の提供

【構成】揮発分を有するかあるいは加熱により収縮を伴う反応が生じ得る状態でフィルム状に成型された後、フィルム両端を固定して加熱炉を通過させることで乾燥ないし硬化を連続的に行う高分子フィルムの製造工程において、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないで製造された高分子フィルムであって、縦方向、横方向、右45°方向、左45°方向の線膨脹係数のうち、その最大値と最小値との比が1.5以内である高分子フィルム及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 揮発分を有するかあるいは加熱により収縮を伴う反応が生じ得る状態でフィルム状に成型された後、フィルム両端を固定して加熱炉を通過させることで乾燥ないし硬化を連続的に行う高分子フィルムの製造工程において、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないで製造された高分子フィルムであって、縦方向、横方向、右45°方向、左45°方向の線膨脹係数のうち、その最大値と最小値との比が1.5以内である高分子フィルム。

【請求項2】 前記高分子フィルムが、300kg/m²以上の引張弾性率を有することを特徴とする請求項1記載の高分子フィルム。

【請求項3】 前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の高分子フィルム。

【請求項4】 前記ポリイミドフィルムが、全ジアミン成分に対してパラフェニレンジアミンを25%以上含有させて製造されたものであることを特徴とする請求項3記載の高分子フィルム。

【請求項5】 揮発分を有するかあるいは加熱により収縮を伴う反応が生じ得る状態でフィルム状に成型された後、フィルム両端を固定して加熱炉を通過させることで乾燥ないし硬化を連続的に行う高分子フィルムの製造工程において、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないで製造することを特徴とする縦方向、横方向、右45°方向、左45°方向の線膨脹係数のうち、その最大値と最小値との比が1.5以内である高分子フィルムの製造方法。

【請求項6】 前記高分子フィルムが、300kg/m²以上の引張弾性率を有することを特徴とする請求項5記載の高分子フィルムの製造方法。

【請求項7】 前記高分子フィルムが、ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項5又は請求項6記載の高分子フィルムの製造方法。

【請求項8】 前記ポリイミドフィルムが、全ジアミン成分に対してパラフェニレンジアミンを25%以上含有させて製造されたものであることを特徴とする請求項7記載の高分子フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、連続成型によりその幅方向に特性の差異を生じやすい高分子フィルムの製造において、幅方向での特性の分布が均一である高分子フィルム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高分子フィルムを製造する場合、高分子材料が加熱により容易に熔融し、かつその加熱温

度で変質を生じない場合は、加熱により高分子材料を熔融し直接フィルム状に成型する方法が用いられることが多い。

【0003】ところが、加熱によっても高分子材料が熔融しなかったり、もしくは熔融させるためには極端に高い温度を必要とする場合、あるいは高分子材料が反応性成分を含有しているために、加熱により反応が進行するような場合、このような加熱による方法は不適切で用いることはできない。

【0004】このような場合に用いられる高分子フィルムの製造方法の代表的な一例として、以下のような方法が挙げられる。すなわち、高分子材料の溶液状態でダイキャスト法等の方法で支持体上にフィルム状に成型した後、エンドレスベルトあるいはドラム上で、フィルムが自己支持性を発揮するまで加熱・乾燥を行い、しかる後、この自己支持性フィルムを支持体から引き剥がし、続いてフィルム両端をピン又はリップで固定して該フィルムを搬送しながら、加熱炉を通過させることにより、最終的なフィルムを得るという工程を用いる方法である。

【0005】上記工程のフィルム両端を固定して炉内で加熱するにあたって、従来は、製造ラインの長さをできるだけ小さくしたいとの要求から、フィルム両端の固定後、速やかに加熱炉に搬入するというのが通常であった。

【0006】ところが、上記のように、フィルム両端の固定と加熱炉での加熱とが距離を置かずに行われると、フィルムの中央部と両端部とで特性が異なることがある。特に、フィルムの流れ方向に対して45°の角度方向の、線膨脹係数・吸水膨脹率・弾性率等の特性が異なることが多い。このような特性が異なると、フィルムを加工する際に、場所・方向により寸法変化率に差が生じることになり、特に精密な寸法精度が要求される用途、例えば、回路形成のベース材や記録媒体等の用途においては大きな問題となるため、改善が要望されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、連続成型において幅方向での配向の異方性が小さい高分子フィルム及びその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記特性の差異について、その原因を解析した結果、加熱により進行するフィルム分子鎖の面内配向が、フィルム固定端の近くで歪になることが原因であることを見出した。また、この面内配向は、フィルムの乾燥や硬化により面方向に収縮力が働き、これを両端の固定によって抑えることにより進行する。したがって、固定端の近くでは面内配向を進めないようにすることが必要であり、そのためにはフィルムの乾燥や硬化をできるだけ進めない即ち

加熱を弱い条件で行うことが必要であることを見出した。

【0009】本発明の上記目的は、高分子フィルム及びその製造方法において下記的手段を用いることにより達成された。すなわち、第1の本発明である、揮発分を有するかあるいは加熱により収縮を伴う反応が生じ得る状態でフィルム状に成型された後、フィルム両端を固定して加熱炉を通過させることで乾燥ないし硬化を連続的に行う高分子フィルムの製造工程において、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないで製造された高分子フィルムであって、縦方向、横方向、右45°方向、左45°方向の線膨脹係数のうち、その最大値と最小値との比が1.5以内である高分子フィルムにより、及び、第2の本発明である、揮発分を有するかあるいは加熱により収縮を伴う反応が生じ得る状態でフィルム状に成型された後、フィルム両端を固定して加熱炉を通過させることで乾燥ないし硬化を連続的に行う高分子フィルムの製造工程において、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないで製造することを特徴とする縦方向、横方向、右45°方向、左45°方向の線膨脹係数のうち、その最大値と最小値との比が1.5以内である高分子フィルムの製造方法によって達成された。

【0010】本発明の範囲は、上述のように揮発分を有するかあるいは加熱により収縮を伴う反応が生じ得る状態でフィルム状に成型された後、フィルム両端を固定して加熱される場合の高分子フィルム及びその製造方法であって、これは即ち、主に加熱の過程で、フィルム分子鎖の配向が進むことが前提となることを意味している。また、この加熱の過程での分子配向が強く進む構造であるほど、またその配向が特性に与える影響が大きいほど、本発明の効果は大きい。

【0011】固定加熱により配向が強く進み、またその特性への影響が大きい高分子とは、例えば、直線性の高い高分子であり、言い換えれば、フィルムとして引張弾性率の高いものである。より具体的には、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、その他の液晶性高分子、各種ラダーポリマー等が例として挙げられる。

【0012】また、既に述べたように、直線性の高い高分子であっても、加熱溶解により直接フィルム状に加工可能な場合には、問題は生じない。直線性が高く、熱溶解による加工が不可能な高分子フィルムとしては、ポリイミドがその代表として挙げられる。ポリイミドのなかでも、本発明の効果の度合いはその構造によって異なり、極めて高い直線性を発現するパラフェニレンジアミ

ンを全ジアミン成分に対して、25モル%以上含有させて合成したポリイミドからなるフィルムの場合、本発明はより高い効果を発揮することができる。

【0013】本発明におけるフィルム固定端とは、自己支持性が現れたグリーンシート（未硬化または含溶剤状態のフィルム）の両端を固定開始する位置のことであり、これを図1に図示する。フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないことは、図1により示すと、フィルム幅を a とした場合、フィルム固定端からフィルムが少なくとも a の長さまで進行する間は、炉外・炉内ともに主たる揮発物の沸点以上には加熱しないで乾燥ないし硬化を行うことを意味する。すなわち、 $a \leq a$ の条件を満足することである。

【0014】本発明における主たる揮発分とは、全揮発分中、最大の重量割合を有するもの、もしくは揮発分全体の30wt%以上あるものと定義する。フィルム固定の方法は、ピンによる方法、クリップによる方法など任意の方法が挙げられるが、いずれの場合でも本質的に本発明の効果に相違はない。なお、本発明でいうフィルムとは厚さ数 μm の薄膜から厚さ数 mm のシートまでを含むものである。

【0015】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例及び比較例

ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物/ピロメリット酸二無水物/4,4'-ジアミノジフェニルエーテル/パラフェニレンジアミンをモル比2/1/1/2の比率でジメチルフォルムアミド（沸点153℃）溶媒下、固形分が18%になるように重合した。この重合溶液を約0℃に冷却した上で、この重合溶液重量に対して、10wt%の無水酢酸及び10wt%のイソキノリンを添加し、十分に攪拌した後、ダイより押し出して、乾燥後、幅約1m、厚さ約75 μm になるようにエンドレスベルト上に引き取った。エンドレスベルト上で80℃で約8分間加熱した後、この自己支持性を有した固形分濃度が約50%のグリーンシートを引き剥がし、続いてシートの両端を連続的にシートを搬送するピンシートに固定し最初に80℃の加熱炉に導入して1分間加熱し、引き続いて150℃、300℃、450℃の加熱炉に導入し、各加熱炉で1分ずつ加熱を行った。徐冷炉で室温までなだらかに降温し、徐冷炉から搬出したしたところでピンからフィルムを引き剥がした。ピンに固定してから引き剥がすまで一貫して連続的に両端を固定した状態でフィルムを2m/分で搬送した。

【0016】引き剥がしたフィルムを、フィルム搬送方向に向かって右側のピン固定位置から内側に5cmの部分と中央部との2カ所からサンプリングし、面内配向状

態の測定、及び図2に示した4方向、すなわちフィルムの搬送方向（縦方向）、幅方向（横方向）、斜め方向1（左45°方向）及び斜め方向2（右45°方向）の線膨脹係数の測定をそれぞれ行った。

【0017】ここで、フィルムの面内配向状態の測定は、KSシステムズ（株）製マイクロ波分子配向計MOA2012A型を用い、異方性の指標であるMOR値で評価した。MOR値が1.0に近いほど等方的であること*

*とを示す。

【0018】また、フィルムの線膨脹係数は理学電機製TMA8140により測定した。次に、ビンシートに固定して最初に入れる加熱炉の温度を120℃、180℃に変えた場合のフィルムについても、上記と同様の測定を行った。

【0019】上記実施例及び比較例の測定結果を下記表1に示す。

表 1

ビン固定直後加熱 炉の温度/場所	面内配向状態 MOR 値	線膨脹係数 $\times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$			
		搬送方向	幅方向	斜め1	斜め2
80℃ 中央部	1.03	1.1	1.1	1.1	1.1
	端部	1.1	1.1	1.2	1.0
120℃ 中央部	1.04	1.1	1.1	1.1	1.1
	端部	1.1	1.1	1.3	0.9
180℃ 中央部	1.07	1.1	1.1	1.1	1.1
	端部	1.1	1.1	1.8	0.5

注：線膨脹係数は100～200℃の値である。

【0020】表1の結果から明らかなように、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分ジメチルフォルムアミドの沸点である153℃以下の温度、すなわち80℃、120℃の温度で加熱する場合には、ジメチルフォルムアミドの沸点である153℃以上の温度、180℃で加熱する場合に比べて、フィルム端部近くでの面内配向の異方性の度合いが小さく、かつ線膨脹係数の特性は方向による変化が少

境の変化によるフィルムの寸法が非等方性に変化することになり、このフィルムを用いた製品の設計上不都合が生じる。異方性がある場合、その非等方的変化を計算した上で、設計を行うことも可能であるが、既に述べたように、配向の異方性はフィルムの幅方向における位置によってその程度が異なり、端部では異方性が大きく、中央部ではおおむね等方的である。このため、フィルムの使用場所によって、寸法変化の起こり方が異なることになり、共通の設計では対応することができず、結果として製品の歩留まりを低下させる原因となる。

30

【0021】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅と同じ長さまでは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないことにより、加熱によるフィルムの面内配向の進行に際し、非固定部からの影響を受ける度合いが、小さく、その結果、特に端部近くでの配向の異方性が小さくなる。

【0022】配向の異方性が大きいと、配向主軸とこれに対し90°の方向とで特性が大きく異なる。配向により異なる特性の主なものは、線膨脹係数・吸水膨脹率・弾性率等である。これらの特性が、方向によって異なると、温度・湿度・テンションなどのフィルムにかかる環

【0023】本発明によれば、このような問題を解消することができ、フィルムの取り位置による特性のばらつきが少なく、結果として、フィルムを用いた製品の歩留まりを向上させることができる。

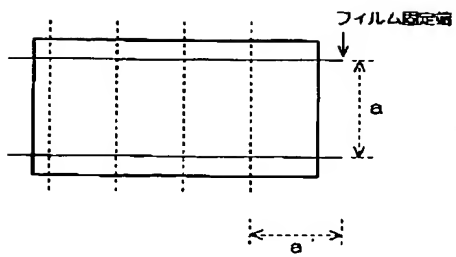
【図面の簡単な説明】

【図1】フィルム固定端から炉内進行方向へフィルム幅aと同じ長さa'までは、主たる揮発分の沸点以上に加熱しないことを示す説明図。

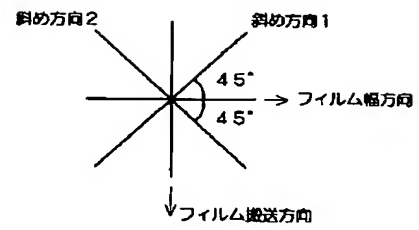
40

【図2】フィルムの搬送方向（縦方向）、幅方向（横方向）、斜め方向1（左45°方向）及び斜め方向2（右45°方向）の4方向を示す説明図。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.